

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3308355号
(P3308355)

(45)発行日 平成14年7月29日(2002.7.29)

(24)登録日 平成14年5月17日(2002.5.17)

(51)Int.Cl.	識別記号	F I
C 0 4 B 35/447		A 6 1 K 6/033
A 6 1 K 6/033		C 0 1 B 25/32 Z
C 0 1 B 25/32		A 6 1 L 27/00 F
// A 6 1 L 27/00		J
		S
		C 0 4 B 35/00

請求項の数1(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平5-211284
(22)出願日 平成5年8月26日(1993.8.26)
(65)公開番号 特開平7-61861
(43)公開日 平成7年3月7日(1995.3.7)
審査請求日 平成12年5月22日(2000.5.22)

(73)特許権者 000162205
共立マテリアル株式会社
愛知県名古屋市中港区築三町2丁目41番地
(73)特許権者 593158869
土井 豊
岐阜県本巣郡穂積町祖父江81-20
(73)特許権者 593158870
森脇 豊
和歌山県橋本市矢倉脇52-3
(72)発明者 諏訪 佳子
愛知県名古屋市中港区築三町1丁目11番地
株式会社エス・ティー・ケー・セラミ
ックス研究所内
(74)代理人 100078190
弁理士 中島 三千雄 (外2名)

審査官 深草 祐一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 炭酸アパタイト焼結体の製造方法

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭酸基含有量が5～30重量%であり、平均粒径が5μm以下、BET値が10～50m²/gである炭酸アパタイト粉末を用いて、600℃～850℃の温度で焼結させることを特徴とする炭酸アパタイト焼結体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】本発明は、炭酸アパタイト焼結体の製造方法に係り、特に生体硬組織中の炭酸基含有量に略匹敵する炭酸基を含有せしめてなる、生体親和性に優れた緻密質の炭酸アパタイト焼結体を有利に製造する方法に関するものである。

【0002】

【背景技術】従来から、炭酸アパタイト、換言すれば炭

2

酸基を含有するハイドロキシアパタイトとしては、ハイドロキシアパタイト {Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂}の水酸基(OH⁻)の一部を炭酸基(CO₃²⁻)にて置換せしめてなるAタイプと、そのリン酸基(PO₄³⁻)の一部を同様に炭酸基にて置換してなるBタイプとがあることが知られている。そして、そのうちのAタイプの炭酸アパタイトは、ハイドロキシアパタイト(HAp)を(炭酸ガス+水蒸気)雰囲気中で1000℃の温度で焼成することによって合成され、また一方、Bタイプの炭酸アパタイトは、各種当該塩類を用いて、湿式法によって合成されている。

【0003】ところで、脊椎動物の硬組織の無機成分は、灰分中のおよそ2%～10%の炭酸基を含有する炭酸アパタイトから成るものであることが知られている。そして、歯のエナメル質は、主として上記したBタイプ

にAタイプが10~20%程度混在しており、歯の象牙質や骨は、上記Bタイプに近いと言われている。また、Aタイプの炭酸アパタイトは、高温の固相反応で合成されるため、かなりの高温でも安定であるが、Bタイプの炭酸アパタイトは、高温では炭酸基が分解、脱離してしまい、更に低温では焼結させることが難しいため、その焼結体を得るためには、HIP (Hot Isostatic Press) やホットプレス、超高压CIP (Cold Isostatic Press) 処理、または高温下の炭酸ガス雰囲気中での焼成、等の特殊な手法の採用が必要とされている。

【0004】しかしながら、それら炭酸アパタイトの焼結体を得るための従来からの手法にあっては、何れも、複雑な製法を採用するものであり、装置コストが高く、量産も困難である等の欠点を内在するものであった。そして、そのような欠点のために、HApやTCP (リン酸三カルシウム) に比べて、生体硬組織に近い炭酸アパタイトの方が、より生体親和性に優れているとされているものの、炭酸アパタイトは、生体材料として、従来から殆ど使用されていないのである。

【0005】

【解決課題】ここにおいて、本発明は、かかる事情を背景にして為されたものであって、その課題とするところは、生体硬組織と同程度の炭酸基を含有し、生体の骨または歯牙充填材や補填材の如き生体充填材料として使用するに充分な機械的強度を有する、生体親和性に優れた炭酸アパタイト焼結体を、容易且つ有利に製造し得る手法を提供することにある。

【0006】

【解決手段】そして、そのような課題解決のために、本発明にあっては、炭酸基含有量が5~30重量%であり、平均粒径が5 μ m以下、BET値が10~50m²/gである炭酸アパタイト粉末を用いて、600℃~850℃の温度で焼結させるようにしたものであり、これによって、焼成後も炭酸基の脱離が少なく、緻密な焼結体を比較的低温にて製造し得ることとなったのである。

【0007】

【具体的構成】このように、本発明は、炭酸アパタイト粉末の粒径、比表面積 (BET値) 及び炭酸基含有量を特定範囲内に制御することにより、その低温焼結性を高め、以て600℃~850℃の比較的低温下での焼結操作にて、生体親和性に優れた、医療用または歯科用の緻密炭酸アパタイト焼結体を有利に与え得たものであるが、そのような特性を有する炭酸アパタイト粉末は、乾式法や湿式法等の公知の各種の合成手法によって容易に製造され得、その合成手法が特に限定されるものではない。尤も、本発明にあっては、低温焼結性に優れた、湿式法を用いて製造された炭酸アパタイト粉末を用いることが推奨され、またそのような湿式法における出発原料は、特に限定されず、当該塩類であれば、何れをも用い

ることが可能である。

【0008】なお、本発明において、目的とする炭酸アパタイト粉末を有利に得るための合成法として推奨される湿式法としては、代表的には(1)硝酸カルシウム四水和物、リン酸水素ナトリウム、及び炭酸水素ナトリウム若しくは炭酸ナトリウム、(2)酢酸カルシウム、リン酸水素ナトリウム、及び炭酸水素ナトリウム若しくは炭酸ナトリウム、(3)リン酸水素カルシウム、炭酸カルシウム、及び水酸化カルシウム、(4)硝酸カルシウム4水和物、リン酸水素アンモニウム、及び炭酸水素アンモニウム若しくは炭酸アンモニウム、(5)酢酸カルシウム、リン酸水素アンモニウム、及び炭酸水素アンモニウム若しくは炭酸アンモニウム、(6)炭酸カルシウムと、リン酸水素カルシウム二水和物またはリン酸水素二カルシウム等を、反応せしめる方法がある。

【0009】何れにしても、本発明に従う炭酸アパタイト粉末を得るための出発原料としては、リン酸原料としてナトリウム塩、アンモニウム塩、カルシウム塩、またはリン酸等が用いられ、また炭酸原料としてはカルシウム塩、ナトリウム塩、アンモニウム塩、または二酸化炭素等が用いられ、更にカルシウム原料としては、硝酸塩、酢酸塩、炭酸塩、水酸化物、またはリン酸塩等が用いられるのであり、更にハイドロキシアパタイト粉末等も適宜に用いられて、それら配合成分を適宜に組み合わせ、従来からの合成手法に従って、目的とする炭酸アパタイト粉末が製造されるのである。

【0010】そして、本発明においては、かかる炭酸アパタイト粉末として、炭酸基含有量が5~30重量%、好ましくは6~20重量%の範囲にあるものが用いられることとなる。炭酸アパタイト粉末中の炭酸基含有量が5重量%よりも少なくなると、本発明で採用される焼成温度領域では、その緻密化が困難となるのであり、また炭酸基含有量が30重量%を超える場合にあっては、そのような炭酸基含有量の炭酸アパタイト粉末を得ることが困難であるばかりでなく、生体親和性の点からしても、好ましいものと言うことは出来ないのである。また、低温焼結を可能ならしめるためには、炭酸アパタイト粉末は、その平均粒径が5 μ m以下、好ましくは1.0 μ m以下、比表面積を表すBET値が10~50m²/g、好ましくは20~40m²/gである必要がある。炭酸アパタイト粉末の平均粒径が、5 μ mよりも大きくなったり、BET値が10m²/gよりも小さくなったりすると、緻密な焼結体を得ることが困難となるのであり、またBET値が50m²/gよりも大きくなると、成形の操作性が悪く、また収縮が大きいためクラックが入り易い等の問題を惹起することとなる。

【0011】ところで、このような特性を有する炭酸アパタイト粉末が、湿式合成法等の適当な合成手法によって直接に得られるのであれば、それを、そのまま用いて、所定の形状に成形し、そして焼成することによ

て、目的とする炭酸アバタイト焼結体を得ることが出来るが、また合成された炭酸アバタイト粉末のBET値が高すぎる場合には、適当な温度で予め仮焼することによって、そのBET値を本発明範囲内のものとした後、成形・焼成しても良く、また逆に炭酸アバタイト粉末の粒径が大きすぎたり、BET値が小さすぎたりした場合にあっては、適当な粉碎操作を施して、本発明範囲内のものと為し、そしてそれを用いて成形・焼成することも可能である。

【0012】そして、かかる本発明に従う炭酸アバタイト粉末を用いて、目的とする炭酸アバタイト焼結体を製造するに際しては、先ず、そのような炭酸アバタイト粉末に対して、従来の焼結体の製造手法と同様に成形操作が施され、所定形状の成形体とされた後、その得られた成形体に対して焼成操作が施されるのである。なお、かかる成形体は、例えば、炭酸アバタイト粉末を予備成形した後、常法に従って加圧成形することにより作製され、例えばCIP成形の場合には1〜3トンのCIP圧が採用されることとなる。また、焼結温度は、本発明に従って、600℃〜850℃、好ましくは650〜800℃とされ、これによって、炭酸基残存量が元粉末の80%以上、相対密度が80%以上、3点曲げ強度が80MPa以上、ヴィッカース硬さ4.0GPaの高強度緻密質焼結体が得られるのである。

【0013】かくして得られた炭酸アバタイト焼結体は、生体硬組織中の炭酸基含有量が略匹敵する炭酸基を含有すると共に、骨または歯牙用補填材や充填材として要求されるに充分な機械的強度を有するものであって、生体親和性に優れた医療用または歯科用材料として有用なものであるが、そのような炭酸アバタイト焼結体は、そのまま目的とする用途に用いられ得る他、所望に応じて顆粒や多孔体として用いられ得るものである。

【0014】

【実施例】以下に、本発明の代表的な実施例を示し、本発明を更に具体的に明らかにすることとするが、本発明が、そのような実施例の記載によって、何等の制約をも受けるものでないことは、言うまでもないところである。また、本発明には、以下の実施例の他にも、更には上記の具体的記述以外にも、本発明の趣旨を逸脱しない限りにおいて、当業者の知識に基づいて、種々なる変更、修正、改良等を加え得るものであることが、理解されるべきである。

【0015】先ず、各種の炭酸アバタイト粉末を湿式合成法により製造した。即ち、0.6モルリン酸水素ナトリウム水溶液に、所定量の炭酸水素ナトリウムを溶解せしめてなる溶液5L（リットル）と、1モル酢酸カルシウム水溶液の5Lとを、同時に、80℃の温度に保持されたイオン交換水3L中に500mL/Hrの滴下速度

で滴下せしめた。その間、かかるイオン交換水のpHをNaOHで9.0〜9.5の範囲内に制御した。そして、かかる滴下の終了の後、80℃の温度で12時間熱成し、次いで濾過した後、Naイオンが検出されなくなるまで洗浄を施した。そして、これによって得られた粉末を110℃の温度で24時間乾燥し、そして樹脂ボット中で、5mmφのジルコニアボールを用いて、24時間湿式粉碎せしめ、更に脱水、乾燥することにより、下記表1に示される炭酸基含有量、平均粒径及びBET値を有する各種の炭酸アバタイト粉末A〜Dを得た。また、粉末Eは、粉末Aを110℃、24時間乾燥後、ボットミル粉碎を行わずに乳鉢で解砕し、80メッシュふるいを通しただけの粉末である。

【0016】

【表1】

表 1

	炭酸基含有量 (重量%)	平均粒径 μm	BET 値 (m^2/g)
粉末A	10.90	0.44	24.0
粉末B	6.60	0.42	21.8
粉末C	4.35	0.64	20.3
粉末D	1.30	0.52	36.2
粉末E	10.90	10.44	8.0

【0017】次いで、かかる各種の炭酸アバタイト粉末を用いて、それぞれ、成形用金型に充填し、予備成形した後、CIP圧：3トンにてCIP成形し、その得られた成形体に対して、大気中においてそれぞれ所定の焼成温度にて焼成操作を施した。なお、焼成プログラムとしては、500℃までは2℃/分の割合で昇温し、5時間保持した後、引き続き600℃〜900℃までの所定の温度に1℃/分の割合で昇温し、そして目的とする温度で5時間保持した後、500℃まで1℃/分の割合で降温せしめ、引き続き300℃まで2℃/分の割合で降温し、更に室温まで炉内放冷して、焼結体を得る手順を採用した。かくして得られた各種の焼結体の相対密度を、下記表2に示す。なお、ここでは、ハイドロキシアバタイトの理論密度：3.16g/cm³を相対密度100%とした。

【0018】

【表2】

表 2

焼結温度 (℃)	相対密度				
	粉末A	粉末B	粉末C	粉末D	粉末E
600	80.4	70.6	61.4	55.0	焼結せず
650	91.1	83.2	69.0	55.1	焼結せず
700	95.9	90.2	69.0	55.1	焼結せず
750	95.2	94.6	69.6	55.4	焼結せず
800	92.7	94.6	69.6	56.6	焼結せず
850	88.6	94.3	69.9	57.3	焼結せず
900	60.4	90.2	焼結せず	59.8	焼結せず

【0019】また、炭酸アバタイト粉末Aを用いて得られた焼結体の特性、即ち残存炭酸量、3点曲げ強度、破壊靱性値、ヴィッカース硬さ、かさ密度について評価 * 【0020】

表 3

焼成温度 (℃)	残存炭酸量 (WT%)	3点曲げ強度 (MPa)	破壊靱性値 (K_{Ic} , $MPa\text{m}^{1/2}$)	ヴィッカース硬さ (GPa)	かさ密度 (g/cm^3)	相対密度 (%)
600	89.4	32	0.51	1.6	2.54	80.4
650	86.2	82	0.72	4.0	2.88	91.1
700	85.8	94	0.70	4.9	3.03	95.9
750	84.4	98	0.80	4.7	3.01	95.2
800	82.6	91	1.03	4.0	2.93	92.7
850	82.2	58	1.44	2.6	2.80	88.6
900	73.8	29	測定不能	0.4	1.91	60.4

【0021】以上の結果より明らかなように、本発明に従う炭酸アバタイト粉末A及びBを用いたものにおいては、600℃～850℃の範囲内において有効な緻密体が得られるのに対して、本発明の範囲外の特性を有する炭酸アバタイト粉末C、D及びEにおいては、そのような温度領域では、緻密化しないか、または全く焼結しないのである。即ち、炭酸アバタイト粉末C及びDの如く、炭酸基含有量が少ない粉末の場合において、平均粒径及びBET値は、炭酸アバタイト粉末A及びBと略同様であっても、600℃～900℃の温度範囲では緻密化しないのである。また、炭酸アバタイト粉末Eの如く、炭酸アバタイト粉末AやBと同様な炭酸基含有量：10.90重量%を有していても、平均粒径やBET値が、本発明で規定する範囲外となると、600℃～900℃の温度範囲では全く焼結しないのである。

【0022】更にまた、本発明に従う炭酸アバタイト粉末Aを用いて得られた焼結体においては、焼成温度が600℃～850℃の範囲内において、何れも、優れた焼結体特性を有するものであった。

【0023】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明は、低温焼結性に優れた炭酸アバタイト粉末を使用して比較的低温で焼結せしめ、目的とする炭酸アバタイト焼結体を得るものであるところから、そのような炭酸アバタイト焼結体は、生体硬組織と同程度の炭酸基を含有し、且つ生体硬組織と類似の構造を有する、極めて生体親和性に優れた焼結体材料となるのであり、骨または歯牙用充填材、補填材等として、極めて有用なものである。

フロントページの続き

(72)発明者 阪野 英夫
愛知県名古屋市港区築三町 1 丁目 11 番地
株式会社エス・ティー・ケー・セラミ
ックス研究所内
(72)発明者 斎藤 肇
愛知県名古屋市港区築三町 1 丁目 11 番地
株式会社エス・ティー・ケー・セラミ
ックス研究所内

(72)発明者 土井 豊
岐阜県本巣郡穂積町祖父江 81-20
(72)発明者 森脇 豊
和歌山県橋本市矢倉脇 52-3
(56)参考文献 特開 昭 54-116400 (J P, A)
(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, D B 名)
C04B 35/447

Date: October 28, 2004

Declaration

I, Michihiko Matsuba, President of Fukuyama Sangyo Honyaku Center, Ltd., of 16-3, 2-chome, Nogami-cho, Fukuyama, Japan, do solemnly and sincerely declare that I understand well both the Japanese and English languages and that the attached document in English is a full and faithful translation, of the copy of Japanese Patent Publication No. 3308355 published on May 17, 2002.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'm. matsuba' in a cursive, lowercase style.

Michihiko Matsuba

Fukuyama Sangyo Honyaku Center, Ltd.

METHOD FOR MANUFACTURING CARBONATE APATITE SINTERED BODY

Japanese Patent Publication No. 3308355

Published on: May 17, 2002

Application No. Hei-5-211284

Filed on: August 26, 1993

Inventor: Yoshiko SUWA, et al.

Applicant: KCM Corporation, et al.

Patent Attorney: Michio NAKASHIMA, et al.

SPECIFICATION

[TITLE OF THE INVENTION] Method for manufacturing carbonate apatite sintered body

[WHAT IS CLAIMED IS:]

[Claim1] A method for manufacturing a carbonate apatite sintered body by using carbonate apatite powder where a carbonate group content is 5 to 30% by weight, an average particle size is 5 μm or less and a BET value is 10 to 50 m^2/g and sintering at a temperature of 600 to 850°C.

[DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION]

[0001]

[Technical Field] The present invention relates to a method for manufacturing a carbonate apatite sintered body, and

particularly relates to a method for advantageously manufacturing a dense carbonate apatite sintered body excellent in biocompatibility, which contains a carbonate group at an amount nearly equivalent to a carbonate group content in hard tissue in vivo.

[0002]

[Background Art] Conventionally, as carbonate apatite, in other words, a hydroxyapatite containing carbonate group, it has been known that there in an A type made by substituting a part of the hydroxyl (OH^-) group of hydroxyapatite $\{\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2\}$ with the carbonate group (CO_3^{2-}) and a B type made by similarly substituting a part of a phosphoric group (PO_4^{3-}) thereof with the carbonate group. And, the carbonate apatite of the A type is synthesized by burning hydroxyapatite (HAp) in an atmosphere of carbon dioxide gas + water vapor at a temperature of 1000°C , and meanwhile, the carbonate apatite of the B type is synthesized by a wet method using the various relevant salts.

[0003] Furthermore, it has been known that inorganic components of the hard tissue in vertebrates are composed of a carbonate apatite which contains the carbonate group of approximately 2 to 10% of ash content. And, it has been said that in an enamel of a tooth, about a 10 to 20% A type is mixed in the aforementioned B type which is major, and that dentine of the tooth and bone

are close to the above B type. The A type carbonate apatite is stable at considerably high temperatures because it is synthesized in a solid phase reaction at high temperature. However, in the B type carbonate apatite, the carbonate group is degraded and eliminated at a high temperature, and further at a low temperature it is difficult to sinter. Thus, to obtain a sintered body, it is described that it is necessary to employ special techniques such as HIP (hot isostatic press), hot press, ultra-high pressure CIP (cold isostatic press) treatment or burning under high temperature in a carbon dioxide gas atmosphere.

[0004] However, in those conventional techniques to obtain the sintered body of a carbonate apatite, complicated methods for manufacture are always employed, and there have been drawbacks in that apparatus costs are high, mass production is difficult, and the like. And, due to such drawbacks, even though it has been described that carbonate apatite which is close to the hard tissue in vivo is more excellent in biocompatibility compared to HAp and TCP (tricalcium phosphate), conventionally carbonate apatite has been scarcely used as a biomaterial.

[0005]

[Themes to be Solved] Here, the invention has been made in the context of such circumstances, and it is a theme of the invention

to provide a technique capable of easily and advantageously manufacturing a carbonate apatite sintered body which contains a carbonate group at an amount approximately equivalent to an amount in hard tissue in vivo, has mechanical strength sufficient to use as a filling biomaterial such as a filler and covering material of bone and tooth in vivo, and is excellent in biocompatibility.

[0006]

[Solution Means] And for solving such a problem, in the invention, carbonate apatite powder where a carbonate group content is 5 to 30% by weight, an average particle diameter is 5 μm or less and a BET value is 10 to 50 m^2/g is sintered at a temperature of 600 to 850°C. This can manufacture a dense sintered body with less elimination of the carbonate group after sintering, at a relatively low temperature.

[0007]

[Specific Constitution] In this way, the invention enhances the sintering property at low temperatures by controlling the particle sizes, a specific surface area (BET value) and the carbonate group content of the carbonate apatite powder within certain ranges, and thus can advantageously give the dense carbonate apatite sintered body excellent in biocompatibility for medical or dental use by sintering at relatively low

temperatures of 600 to 850°C. The carbonate apatite powder having such properties can be easily manufactured by various synthetic methods known in the art such as dry methods and wet methods, and the synthetic method thereof is not particularly limited. However, in the invention, it is recommended to use a carbonate apatite powder excellent in sintering property at low temperatures manufactured using the wet method. Starting raw materials in such a wet method are not particularly limited, so long as they are relevant salts, any one can be used.

[0008] In the invention, as the wet methods recommended for advantageously obtaining the objective carbonate apatite powder, there are methods of reacting, representatively (1) calcium nitrate tetrahydrate, sodium hydrogen phosphate and sodium hydrogen carbonate or sodium carbonate, (2) calcium acetate, sodium hydrogen phosphate, and sodium hydrogen carbonate or sodium carbonate, (3) calcium hydrogen phosphate, calcium carbonate, and calcium hydroxide, (4) calcium nitrate tetrahydrate, ammonium hydrogen phosphate, and ammonium hydrogen carbonate or ammonium carbonate, (5) calcium acetate, ammonium hydrogen phosphate, and ammonium hydrogen carbonate or ammonium carbonate, and (6) calcium carbonate, calcium hydrogen phosphate dihydrate, or dicalcium hydrogen phosphate.

[0009] In any case, as the starting raw materials for obtaining

the carbonate apatite powder according to the invention, as a phosphate raw material, a sodium salt, ammonium salt, calcium salt or phosphoric acid or the like is used, as a carbonate raw material, a calcium salt, sodium salt, ammonium salt or carbon dioxide or the like is used, and further as a calcium raw material, a nitrate salt, acetate salt, carbonate salt, hydroxide, or phosphate salt or the like is used. Furthermore, hydroxyapatite powder and the like are appropriately used, and those combination ingredients are appropriately combined to manufacture the objective carbonate apatite powder according to the conventional synthetic method.

[0010] And, in the invention, as such a carbonate apatite powder, one where the carbonate group content is in the range of 5 to 30% by weight, preferably 6 to 20% by weight is used. When the carbonate group content in the carbonate apatite powder is less than 5% by weight, it becomes difficult to densify it at a sintering temperature region employed in the invention. When the carbonate group content is more than 30% by weight, not only it is difficult to obtain the carbonate apatite powder of such a carbonate group content, but also it cannot be said to be preferable in terms of biocompatibility. To make the sintering at low temperature possible, it is necessary that the carbonate apatite powder has an average particle size of

5 μm or less, preferably 1.0 μm or less and a BET value of 10 to 50 m^2/g , preferably 20 to 40 m^2/g which represents the specific surface area. When the average particle size is more than 5 μm or the BET value is less than 10 m^2/g in the carbonate apatite powder, it becomes difficult to obtain the dense sintered body. When the BET value is larger than 50 m^2/g , problems where cracks easily occur are induced because operability of molding is poor and shrinkage is large.

[0011] Furthermore, if the carbonate apatite powder having such properties is directly obtained by the appropriate synthetic method such as a wet synthetic method, it is possible to obtain the objective carbonate apatite sintered body by using it as it is, molding into a given shape and burning. When the BET value of the synthesized carbonate apatite powder is excessively high, the BET value may be made within the invention by pre-calcining at an appropriate temperature, and subsequently molding and burning may be performed. Conversely, when the particle sizes of the carbonate apatite powder are excessively large or the BET value is excessively small, it is possible to make it within the invention by giving appropriate pulverization and mold/burn by the use thereof.

[0012] And, when the objective carbonate apatite sintered body is manufactured using such carbonate apatite powder according

to the invention, first, the molding is given to such carbonate apatite powder to make a molded body with a given shape as is the case with the conventional manufacture technique of a sintered body, and subsequently, the burning is given to the resulting molded body. Such a molded body is made, for example, by preliminarily molding the carbonate apatite powder and then press molding according to a standard method, and for example, in the case of CIP molding, CIP pressure of 1 to 3 tons is employed. Also, a sintering temperature is 600 to 850°C, and preferably 650 to 800°C according to the invention. This yields a dense sintered body with high strength where a remaining amount of the carbonate group is 80% or more based on the amount of an original powder, a relative density is 80% or more, three point bending strength is 80 MPa or more and Vickers hardness is 4.0 GPa.

[0013] The carbonate apatite sintered body obtained in this way contains the carbonate group at an amount nearly equivalent to the carbonate group content in the hard tissue in vivo as well as having sufficient mechanical strength required as a covering material or a filler of bone and teeth, and is useful as a material for medical or dental use, which is excellent in biocompatibility. Such a carbonate apatite sintered body can be used as it is for the intended use, and in addition,

can be used as granules or a porous body if desired.

[0014]

[Examples] Hereinafter, a representative Example of the invention is shown to further specifically demonstrate the invention, but it goes without saying that the invention is not limited by the description of such an Example. Furthermore, it should be understood that various changes, modifications and improvements in addition to the following Example and further the above specific description can be added without departing from a gist of the invention based on knowledge of those skilled in the art.

[0015] First, various carbonate apatite powders were manufactured by a wet synthetic method. That is, 5 L (liter) of a solution in which sodium hydrogen carbonate at a prescribed amount was dissolved in an aqueous solution of 0.6 mol sodium hydrogen phosphate and 5 L of an aqueous solution of 1 mol calcium acetate were simultaneously dripped in 3 L of ion-exchange water retained at a temperature of 80°C at a dripping speed of 500 mL/hour. Meanwhile, pH of such ion-exchange water was controlled in the range of 9.0 to 9.5 with NaOH. And, after completion of such dripping, a mixed solution was matured at a temperature of 80°C for 12 hours, then filtrated, and subsequently washed until Na ion was not detected. And, by

drying powder obtained by this at a temperature of 110°C for 24 hours, wet-pulverizing in a resin pot for 24 hours using zirconia balls with 5 mm ϕ , further dehydrating and drying, various carbonate apatite powders A to D having the carbonate group content, the average particle size and the BET value shown in the following Table 1 were obtained. The powder E is powder obtained by drying the powder A at 110°C for 24 hours, crushing in a mortar without pulverizing in the pot mill and only passing through a sieve with 80 mesh.

[0016]

[Table 1]

Table 1

	Carbonate group content (% by weight)	Average particle size μm	BET value (m^2/g)
Powder A	10.90	0.44	24.0
Powder B	6.60	0.42	21.8
Powder C	4.35	0.64	20.3
Powder D	1.30	0.52	36.2
Powder E	10.90	10.44	8.0

[0017] Then, such various carbonate apatite powders were filled in dies for molding, and preliminarily molded, and subsequently, CIP molding was given at CIP pressure of 3 tons, and each resulting

molded body was burned at each prescribed temperature in the atmosphere. As a burning program, a procedure to obtain the sintered body by raising the temperature up to 500°C at a rate of 2°C /min, retaining for 5 hours, subsequently raising the temperature up to a prescribed temperature of 600 to 900°C at a rate of 1°C/min, and retaining at an objective temperature for 5 hours, then cooling the temperature to 500°C at a rate of 1°C/min, subsequently cooling the temperature to 300°C at a rate of 2°C/min and further cooling to room temperature in a furnace was employed. The relative density of various sintered bodies obtained in this way is shown in the following Table 2. Here, a theoretical density and a relative density of hydroxyapatite were 3.16 g/cm³ and 100%, respectively.

[0018]

[Table 2]

Table 2

Sintering temperature (°C)	Relative density				
	Powder A	Powder B	Powder C	Powder D	Powder E
600	80.4	70.6	61.4	55.0	Not sintered
650	91.0	83.2	69.0	55.1	Not sintered

700	95.9	90.2	69.0	55.1	Not sintered
750	95.2	94.6	69.6	55.4	Not sintered
800	92.7	94.6	69.6	56.6	Not sintered
850	88.6	94.3	69.9	57.3	Not sintered
900	60.4	90.2	Not sintered	59.8	Not sintered

[0019] The properties of the sintered bodies obtained by using the carbonate apatite powder A, i.e., a remaining carbonate amount, threepoint bending strength, a fracture toughness value, Vickers hardness and a bulk density were evaluated, and the results are shown in the following Table 3.

[0020]

[Table 3]

Table 3

Sintering temperature (°C)	Remaining carbonate amount (WT%)	Three point bending strength (Mpa)	Fracture toughness value (K_{IC} , Mpa $m^{1/2}$)	Vickers hardness (GPa)	Bulk density (g/cm 3)	Relative density (%)
----------------------------------	---	--	--	------------------------------	---------------------------------	-------------------------

600	89.4	32	0.51	1.6	2.54	80.4
650	86.2	82	0.72	4.0	2.88	91.1
700	85.8	94	0.70	4.9	3.03	95.9
750	84.4	98	0.80	4.7	3.01	95.2
800	82.6	91	1.03	4.0	2.93	92.7
850	82.2	58	1.44	2.6	2.80	88.6
900	73.8	29	Incapable measurement	0.4	1.91	60.4

[0021] As is obvious from the above results, in ones using the carbonate apatite powders A and B according to the invention, effective dense bodies are obtained in the range of 600 to 850°C whereas the carbonate apatite powders C, D and E having properties out of the scope of the invention are not densified or are not sintered at all in such a temperature region. That is, as the carbonate apatite powders C and D, in the case of the powder in which the carbonate group content is small, even though the average particle size and the BET value are nearly equivalent to those of the carbonate apatite powders A and B, they are not densified in the temperature range of 600 to 900°C. Also, as the carbonate apatite powder E, even though it has a similar carbonate group content: 10.90% by weight to those of the carbonate apatite powders A and B, if the average particle size and the BET value are out of the range defined in the invention,

it is not sintered at all in the temperature range of 600 to 900°C.

[0022] Furthermore, all of the sintered bodies obtained using the carbonate apatite powders A and B according to the invention had excellent sintered body properties in the range of the sintering temperature at 600 to 850°C .

[0023]

[Effects of the Invention] As is obvious from the above illustration, the invention obtains the objective carbonate apatite sintered body by using a carbonate apatite powder excellent in sintering property at relatively low temperature and sintering at relatively low temperature. Therefore, such a carbonate apatite sintered body becomes a sintered body material excellent in biocompatibility containing the carbonate group at an amount nearly equivalent to its amount in the hard tissue in vivo and having a structure similar to that in the hard tissue in vivo, and is extremely useful as the filler or the covering material of the bone and tooth.